

QuEChERS 方法用于白菜、苹果中 152 种农药残留量的同时检测 LC-MS/MS法

应用编号：AF10002

1. 样品前处理方法

1.1 样品提取

白菜：称取 15 g 均质好的白菜样品，置于 50 mL 蔬菜水果提取管中，加入 15 mL 1% 乙酸乙腈溶液，加入博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 蔬菜水果提取包 (P/N: MS-MG5052)，再加入 4 颗玻璃珠，手动剧烈振荡 1 min，8000 rpm 离心 5 min，取上清液 1 mL 待净化。

苹果：称取 15 g 均质好的苹果样品，置于 50 mL 蔬菜水果提取管中，加入 15 mL 1% 乙酸乙腈溶液，加入博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 蔬菜水果提取包 (P/N: MS-MG5052)，再加入 4 颗玻璃珠，手动剧烈振荡 1 min，8000 rpm 离心 5 min，取上清液 1 mL 待净化。

1.2 样品净化

白菜：将上述白菜待净化液加入到 2 mL 博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 蔬菜水果净化管 (P/N: MS-PA0250) 中，手动振荡 1 min，8000 rpm 离心 5 min，取上清液适量，0.22 μm 尼龙滤膜过滤，用于液质检测。

苹果：将上述苹果待净化液加入到 2 mL 博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 蔬菜水果净化管 (P/N: MS-9PA0203) 中，手动振荡 1 min，8000 rpm 离心 5 min，取上清液适量，0.22 μm 尼龙滤膜过滤，用于液质检测。

1.3 基质混合标准工作溶液配制

取高浓度农药混合标准溶液，用空白样品基质溶液稀释成 0.03 μg/mL 的基质混合标准工作溶液。

2. 色谱条件

2.1 液相条件

色谱柱：Venusil® ASB C18, 5 μm, 150 Å, 2.1×150 mm;

流动相：

A相：0.1% 甲酸水溶液，

B相：0.1% 甲酸乙腈溶液；

柱温：30 °C；

进样量：10 μL；梯度洗脱条件(见表1)

表1 液相色谱梯度洗脱表

| 时间 /min | 流速 (mL/min) | A/% | B/% |
|---------|-------------|-----|-----|
| 0.00 | 0.3 | 99 | 1 |
| 3.00 | 0.3 | 70 | 30 |
| 6.00 | 0.3 | 60 | 40 |
| 9.00 | 0.3 | 60 | 40 |
| 15.00 | 0.3 | 40 | 60 |
| 19.00 | 0.3 | 1 | 99 |
| 23.00 | 0.3 | 1 | 99 |
| 23.01 | 0.3 | 99 | 1 |
| 40.00 | 0.3 | 99 | 1 |

2.2 质谱参数

离子源：ESI+；电喷雾电压：5500 V；

雾化气压力：50 psi；气帘气压力：15 psi；

辅助气压力：50 psi；离子源温度：400 °C；

采集方式：多反应监测 (MRM)。

3. 实验结果

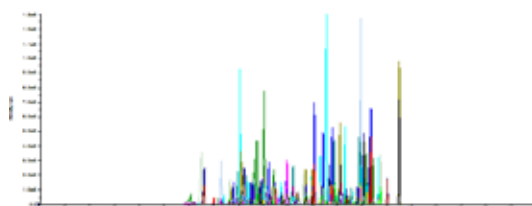


图1 0.03 μg/mL混合标准溶液LC/MS/MS色谱图



图2 白菜基质空白LC/MS/MS色谱图

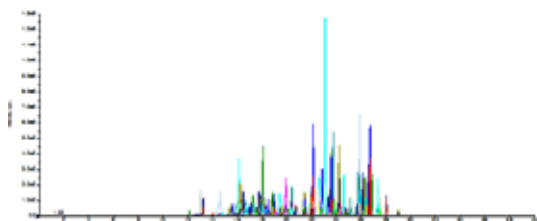


图3 0.03 µg/mL白菜基质混合标准工作液 LC/MS/MS 色谱图

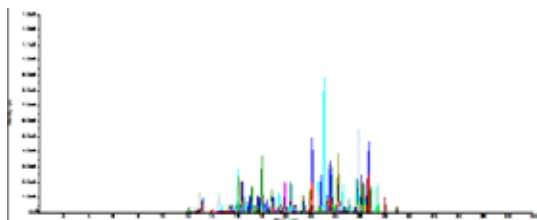


图4 0.03 mg/kg 白菜基质加标样品 LC/MS/MS 色谱图



图5 苹果基质空白 LC/MS/MS 色谱图

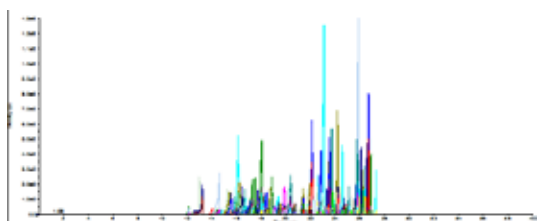


图6 0.03 µg/mL 苹果基质混合标准工作液 LC/MS/MS 色谱图

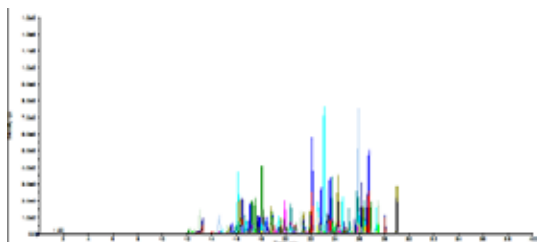


图7 0.03 mg/kg 苹果基质加标样品 LC/MS/MS 色谱图

4. 结论

本实验依据 AOAC 2007.01 标准建立了白菜和苹果中农药残留的 QuEChERS 前处理方法, 并结合液相色谱串联质谱对于加标量为 0.03 mg/kg 的样品进行了检测, 回收率在 60%~110%, 符合国标要求, 且 QuEChERS 方法数据比较稳定, 说明本方法能够用于白菜、苹果中的农药残留量的检测。

5. 订货信息

| 产品名称 | 规格描述 | 订货号 |
|-------------------------------|--|-------------|
| 蔬菜水果农残提取管 | 50 mL 离心管, 50支/盒 | MS-MG5052 |
| 蔬菜水果农残净化管 (含脂类及蛋白质色素丰富类基质) | 2 mL 离心管, 50支/盒 | MS-9PA0203 |
| 蔬菜水果农残净化管 (简单基质) | 2 mL 离心管, 50支/盒 | MS-PA0250 |
| Venusil® ASB C18 | 5 µm, 150 Å, 2.1×150 mm, 1支 | VS951502-0 |
| 保护柱套 | 适用于4.6×10mm和2.1×10mm, 1支 | SH-100 |
| 直联式保护柱芯 | 5 µm, 150 Å; 2.1×10mm, 4支/包 | VS950102-0S |
| 1.5 mL 样品瓶 | 短螺纹透明带书写处 32×11.6 mm, 100/pk | 1109-0519 |
| 1.5mL 样品瓶盖 | 9 mm 中心孔蓝盖, 红色橡胶/ 米色 PTFE 隔垫 45° Shore A; 1.0 mm, 100/pk | 0915-1819 |
| 针式过滤器 | 单膜, 13 mm, 0.22 µm, 200/pk | AS021320 |
| 一次性注射器 | 2 mL 无针头, 100/pk | LZSQ-2ML |
| 乙腈 | 4×4 L/箱, 色谱纯 | AH015-4 |

苹果、白菜中 152 种农药残留添加回收率数据见附录1

附录1

表3 苹果、白菜中 152 种农药残留加标回收 LC/MS/MS 实验结果 (n=3) (添加水平 0.03 mg/kg)

| 物质名称 | 苹果 | | 白菜 | | RT/min |
|--------------------------------|-------|-----|-------|-----|--------|
| | 回收率 | RSD | 回收率 | RSD | |
| 杀虫脒 Chlordimeform | 81.5 | 7.0 | 88.6 | 7.1 | 1.4 |
| 涕灭威亚砷 Aldicarb-sulfoxide | 85.6 | 4.4 | 83.5 | 5.1 | 12 |
| 呋虫胺 Dinotefuran | 99.3 | 1.6 | 94.6 | 8.6 | 12.1 |
| 涕灭威 Aldicarb-sulfone | 81.0 | 8.9 | 73.2 | 7.1 | 12.2 |
| 杀线威 Oxamyl | 86.0 | 4.0 | 84.0 | 8.3 | 12.7 |
| 砒吸磷 Demeton-S-methyl sulfoxide | 105.1 | 4.9 | 97.7 | 9.1 | 12.9 |
| 久效磷 Monocrotophos | 86.2 | 5.3 | 93.5 | 8.7 | 13.1 |
| 敌百虫 Trichlorfon | 81.3 | 3.9 | 91.3 | 9.7 | 13.3 |
| 久效威亚砷 Thiofanox-sulfoxide | 85.7 | 6.9 | 85.0 | 3.2 | 13.9 |
| 噻虫胺 Clothianidin | 79.6 | 3.5 | 67.0 | 9.1 | 14.3 |
| 乐果 Dimethoate | 91.5 | 3.2 | 75.2 | 8.4 | 14.5 |
| 久效威砒 Thiofanox-sulfone | 81.9 | 4.0 | 74.0 | 9.1 | 14.6 |
| 咪草酸甲酯 Imazamethabenz Methyl | 97.4 | 7.7 | 66.4 | 7.5 | 15 |
| 啶虫脒 Acetamiprid | 69.5 | 2.2 | 64.4 | 5.6 | 15.2 |
| 霜脲氰 Cymoxanil | 71.0 | 8.2 | 72.8 | 4.9 | 15.2 |
| 啉啉磺草胺 Flumetsulam | 93.8 | 9.0 | 106.2 | 6.9 | 15.3 |
| 氧化萎锈灵 Oxycarboxin | 94.5 | 2.8 | 63.0 | 5.0 | 15.5 |
| 涕灭威 Aldicarb | 97.2 | 2.5 | 83.5 | 8.7 | 15.8 |
| 双酰草胺 Carbetamide | 66.0 | 6.2 | 68.6 | 5.5 | 16 |
| 咪唑乙烟酸 Imazethapyr | 83.0 | 5.8 | 60.6 | 8.6 | 16 |
| 丁噻隆 Tebuthiuron | 101.2 | 5.0 | 75.3 | 6.2 | 16.1 |
| 噻虫啉 Thiacloprid | 101.1 | 8.4 | 65.1 | 6.3 | 16.1 |
| 丁苯吗啉 Fenpropimorph | 108.2 | 8.9 | 88.1 | 3.7 | 16.2 |
| 磷胺 Phosphamidon | 97.9 | 8.2 | 98.4 | 8.8 | 16.2 |
| 辛硫磷 Phoxim | 75.5 | 8.0 | 99.6 | 9.5 | 16.2 |
| 螺环菌胺 Spiroxamine | 85.4 | 6.4 | 102.9 | 7.9 | 16.2 |
| 速灭威 Metolcarb | 90.5 | 4.2 | 107.4 | 6.9 | 16.3 |
| 异噁隆 Isouron | 87.3 | 6.6 | 74.5 | 5.8 | 16.6 |
| 噻苯隆 Thidiazuron | 83.2 | 5.2 | 70.3 | 9.4 | 16.6 |
| 氰草津 Cyanazine | 109.1 | 3.9 | 69.9 | 7.9 | 16.7 |
| 甲基内吸磷 Demeton-S-methyl | 79.0 | 9.3 | 88.7 | 7.9 | 16.9 |
| 甲酰氨基噻磺隆 Foramsulfuron | 87.0 | 4.1 | 94.5 | 7.7 | 16.9 |
| 甲基吡啶磷 Azamethiphos | 78.2 | 7.1 | 101.7 | 5.0 | 17 |
| 甲基硫菌灵 Thiophanate-methyl | 90.0 | 4.3 | 92.7 | 9.3 | 17.2 |
| 环草定 Lenacil | 78.6 | 9.8 | 82.6 | 8.6 | 17.2 |
| 咪唑喹啉酸 Imazaquin | 85.9 | 6.9 | 74.0 | 9.0 | 17.3 |
| 噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl | 81.3 | 6.7 | 75.6 | 6.5 | 17.3 |
| 克百威 Carbofuran | 61.9 | 4.0 | 75.8 | 8.8 | 17.4 |
| 醚磺隆 Cinosulfuron | 93.0 | 4.3 | 77.2 | 9.0 | 17.7 |
| 胺苯磺隆 Metsulfuron-methyl | 90.9 | 3.1 | 75.3 | 9.9 | 17.7 |
| 双氟磺草胺 Florasulam | 78.8 | 6.8 | 78.9 | 4.5 | 17.8 |

| 物质名称 | 苹果 | | 白菜 | | |
|-----------------------------|-------|-----|-------|-----|--------|
| | 回收率 | RSD | 回收率 | RSD | RT/min |
| 甲基苯噻隆 Methabenzthiazuron | 77.4 | 7.0 | 74.8 | 9.8 | 18 |
| 硫双威 Thiodicarb | 96.5 | 1.8 | 60.3 | 7.0 | 18.1 |
| 醚苯磺隆 Triasulfuron | 74.1 | 9.4 | 69.7 | 8.6 | 18.1 |
| 绿麦隆 Chlortoluron | 87.5 | 9.8 | 69.7 | 6.0 | 18.2 |
| 甲萘威 Carbaryl | 78.0 | 5.8 | 67.4 | 2.2 | 18.2 |
| 敌草隆 Diuron | 83.4 | 6.2 | 75.0 | 8.7 | 18.3 |
| 氟草隆 Fluometuron | 78.8 | 0.5 | 75.0 | 5.3 | 18.3 |
| 萎锈灵 Carboxin | 78.6 | 9.6 | 70.7 | 9.3 | 18.4 |
| 酰胺磺隆 Amidosulfuron | 92.0 | 9.6 | 86.1 | 7.1 | 18.4 |
| 氯磺隆 Chlorsulfuron | 82.3 | 7.1 | 79.7 | 6.9 | 18.5 |
| 绿谷隆 Monolinuron | 92.2 | 7.3 | 86.9 | 8.1 | 18.5 |
| 噻菌环胺 Cyprodinil | 79.5 | 4.6 | 90.9 | 8.9 | 18.5 |
| 乙硫苯威 Ethiofencarb | 96.0 | 9.0 | 107.2 | 6.3 | 18.5 |
| 砒啶磺隆 Rimsulfuron | 79.3 | 4.9 | 106.4 | 7.1 | 18.5 |
| 氯吡脞 Forchlorfenuron | 83.9 | 7.0 | 66.6 | 7.7 | 18.7 |
| 胺苯磺隆 Ethametsulfuron-methyl | 90.4 | 9.0 | 75.3 | 9.9 | 18.8 |
| 福拉比 Furametpyr | 84.5 | 6.4 | 80.2 | 7.0 | 18.9 |
| 异丙隆 Isoproturon | 104.4 | 7.5 | 71.9 | 6.8 | 19.1 |
| 二甲嘧啶 Dimethirimol | 84.2 | 1.8 | 109.7 | 7.6 | 19.3 |
| 磺草唑胺 Metosulam | 82.3 | 7.9 | 79.6 | 5.4 | 19.3 |
| 乙嘧啶磺酸酯 Bupirimate | 93.4 | 2.5 | 109.1 | 8.0 | 19.3 |
| 四唑嘧磺隆 Azimsulfuron | 91.2 | 5.7 | 75.5 | 7.4 | 19.4 |
| 甲基二磺隆 Mesosulfuron-methyl | 92.0 | 0.4 | 88.2 | 9.2 | 19.4 |
| 氧环唑 Azaconazole | 76.7 | 7.1 | 83.0 | 0.7 | 19.8 |
| 氟吗啉 Flumorph | 95.8 | 8.3 | 82.2 | 8.6 | 19.8 |
| 内吸磷 Demeton | 83.8 | 2.5 | 75.6 | 9.9 | 19.9 |
| 硫菌灵 Thiophanate | 88.2 | 5.8 | 77.1 | 8.4 | 20.3 |
| 氯酯磺草胺 Cloransulam-methyl | 83.4 | 9.1 | 77.8 | 5.2 | 20.3 |
| 乙黄隆 Sulfosulfuron | 101.8 | 9.8 | 92.8 | 3.4 | 20.3 |
| 氯虫苯甲酰胺 Chlorantraniliprole | 97.3 | 5.2 | 69.0 | 7.8 | 20.6 |
| 苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl | 66.8 | 2.3 | 70.9 | 6.5 | 20.6 |
| 烟嘧磺隆 Nicosulfuron | 99.2 | 5.5 | 81.2 | 9.0 | 20.6 |
| 丰索磷 Fensulfothion | 86.3 | 9.1 | 74.4 | 8.2 | 20.7 |
| 啶嘧磺隆 Flazasulfuron | 97.3 | 9.8 | 77.8 | 7.2 | 20.8 |
| 双氯磺草胺 Diclosulam | 85.3 | 2.6 | 84.3 | 4.0 | 20.9 |
| 唑吡嘧磺隆 Imazosulfuron | 103.8 | 9.6 | 62.0 | 6.9 | 20.9 |
| 乙基多杀菌素 Spinetoram | 80.8 | 4.5 | 81.0 | 8.5 | 21.1 |
| 丙苯磺隆 Propoxycarbazone | 76.3 | 2.9 | 91.8 | 7.3 | 21.3 |
| 甲硫威 Methiocarb | 105.3 | 9.2 | 74.6 | 8.4 | 21.3 |
| 甲基碘磺隆 Iodosulfuron-methyl | 70.6 | 7.8 | 76.4 | 8.3 | 21.4 |
| 乙霉威 Diethofencarb | 97.8 | 1.9 | 68.9 | 5.6 | 21.4 |
| 利谷隆 Linuron | 82.0 | 0.2 | 68.9 | 4.3 | 21.5 |
| 咪鲜胺 Prochloraz | 97.4 | 9.4 | 75.7 | 9.4 | 21.5 |
| 甜菜安 Desmedipham | 90.1 | 3.0 | 66.4 | 5.3 | 21.7 |

| 物质名称 | 苹果 | | 白菜 | | |
|------------------------------|-------|-----|------|-----|--------|
| | 回收率 | RSD | 回收率 | RSD | RT/min |
| 甜菜宁 Phenmedipham | 109.4 | 2.2 | 66.4 | 8.3 | 21.8 |
| 乙虫腈 Ethiprole | 76.0 | 3.6 | 75.4 | 6.5 | 21.9 |
| 猛杀威 Promecarb | 76.6 | 0.8 | 86.9 | 8.8 | 21.9 |
| 缬霉威 Iprovalicarb | 84.1 | 0.9 | 84.7 | 7.5 | 22.1 |
| 氟磺隆 Prosulfuron | 92.6 | 8.2 | 74.1 | 8.3 | 22.2 |
| 吡啶磺隆 Pyrazosulfuron-ethyl | 97.0 | 8.6 | 80.6 | 8.0 | 22.2 |
| 甲基对氧磷 Paraoxon-methyl | 89.7 | 5.7 | 85.9 | 3.6 | 22.5 |
| 苯线磷 Fenamiphos | 76.4 | 1.0 | 81.0 | 8.9 | 22.6 |
| 螺虫乙酯 Spirotetramat | 78.6 | 8.9 | 78.9 | 9.1 | 22.6 |
| 枯草隆 Chloroxuron | 66.3 | 6.4 | 77.5 | 5.2 | 22.7 |
| 二苯隆 Cumyluron | 99.5 | 3.6 | 74.5 | 7.7 | 22.7 |
| 苯噻酰草胺 Mefenacet | 92.9 | 3.1 | 82.3 | 7.4 | 22.7 |
| 环酰菌胺 Fenhexamid | 82.6 | 4.8 | 78.2 | 6.2 | 22.7 |
| 啉菌胺 Mepaniprim | 95.8 | 6.1 | 75.5 | 8.2 | 22.8 |
| 氯吡啶磺隆 Halosulfuron Methyl | 80.3 | 8.2 | 80.6 | 7.6 | 22.9 |
| 啉菌酯 Azoxystrobin | 69.3 | 1.4 | 74.2 | 1.7 | 23 |
| 啉酰菌胺 Boscalid | 95.4 | 5.1 | 76.4 | 9.6 | 23 |
| 氟吡菌胺 Fluopicolide | 86.0 | 5.7 | 85.7 | 4.5 | 23.3 |
| 双炔酰菌胺 Mandipropamid | 90.9 | 9.7 | 74.9 | 5.8 | 23.4 |
| 异丙甲草胺 Metolachlor | 87.7 | 9.2 | 86.9 | 7.9 | 23.5 |
| 氟胺磺隆 Triflurosulfuron-methyl | 89.9 | 9.7 | 69.8 | 9.5 | 23.5 |
| 除虫脲 Diflubenzuron | 79.5 | 3.3 | 76.1 | 7.7 | 23.7 |
| 甲氧虫酰肼 Methoxyfenozide | 78.3 | 2.8 | 76.5 | 4.9 | 23.7 |
| 环丙啉磺隆 Cyclosulfamuron | 79.6 | 5.0 | 83.2 | 9.5 | 23.9 |
| 啉啉菌胺 Ametoctradin | 92.9 | 7.1 | 75.5 | 7.1 | 24 |
| 啉草胺 Cafenstrole | 107.4 | 8.7 | 80.9 | 6.2 | 24.1 |
| 啉吩草胺 Thenylchlor | 89.5 | 5.8 | 80.6 | 5.0 | 24.1 |
| 腈苯啉 Fenbuconazole | 95.4 | 5.1 | 78.8 | 9.5 | 24.2 |
| 灭幼脲 Chlorbenzuron | 97.8 | 4.5 | 66.7 | 7.2 | 24.2 |
| 苯氧威 Fenoxycarb | 104.9 | 3.1 | 76.5 | 8.0 | 24.3 |
| 鱼藤酮 Rotenone | 98.7 | 6.1 | 67.4 | 8.3 | 24.4 |
| 敌瘟磷 Edifenphos | 88.6 | 1.6 | 72.5 | 3.5 | 24.5 |
| 棉铃威 Alanycarb | 66.8 | 2.4 | 61.0 | 4.3 | 24.6 |
| 虫酰肼 Tebufenozide | 109.1 | 9.3 | 80.6 | 5.0 | 24.7 |
| 异丙草胺 Propisochlor | 81.1 | 4.1 | 88.7 | 7.2 | 24.8 |
| 氟啉甲草酯 Fluthiacet-Methyl | 99.1 | 2.3 | 74.5 | 6.1 | 24.9 |
| 苜草啉 Pyrazoxyfen | 101.9 | 9.9 | 84.4 | 7.0 | 24.9 |
| 双苯恶啉酸 Isoxadifen-Ethyl | 91.0 | 4.3 | 71.7 | 9.4 | 25.1 |
| 氟虫双酰胺 Flubendiamide | 91.2 | 1.0 | 77.9 | 6.1 | 25.1 |
| 杀铃脲 Triflumuron | 103.4 | 7.3 | 83.9 | 9.0 | 25.2 |
| 吡啶硫磷 Pyraclofos | 83.9 | 3.5 | 78.6 | 7.9 | 25.3 |
| 地散磷 Bensulide | 74.7 | 2.6 | 73.5 | 7.6 | 25.6 |
| 氯啉磺隆 Chlorimuron-ethyl | 72.4 | 4.8 | 72.8 | 6.5 | 25.6 |
| 吡啶啉菌酯 Pyraclostrobin | 97.8 | 3.3 | 75.1 | 7.5 | 25.7 |

| 物质名称 | 苹果 | | 白菜 | | |
|--------------------------|------|-----|-------|-----|--------|
| | 回收率 | RSD | 回收率 | RSD | RT/min |
| 四螨嗪 Clofentezine | 70.9 | 9.6 | 68.8 | 8.6 | 25.8 |
| 戊菌隆 Pencycuron | 87.8 | 4.7 | 81.9 | 6.0 | 25.8 |
| 苯醚甲环唑 Difenoconazole | 89.1 | 1.3 | 77.2 | 9.1 | 25.8 |
| 蝇毒磷 Coumaphos | 87.8 | 7.2 | 81.6 | 7.0 | 25.9 |
| 噻草酮 Cycloxydim | 85.8 | 7.0 | 69.3 | 9.8 | 26 |
| 氟吡甲禾灵 Haloxyfop-R-methyl | 91.8 | 9.0 | 85.9 | 7.4 | 26.1 |
| 吡氟酰草胺 Diflufenican | 71.7 | 7.5 | 79.4 | 6.9 | 26.2 |
| 氟铃脲 Hexaflumuron | 90.2 | 8.1 | 89.1 | 8.8 | 26.2 |
| 噁唑磷 Isoxathion | 96.7 | 8.0 | 77.3 | 4.6 | 26.2 |
| 茚虫威 Indoxacarb | 95.8 | 8.3 | 67.2 | 9.0 | 26.3 |
| 啶禾灵 Quizalofop-ethyl | 86.9 | 5.5 | 76.9 | 6.5 | 26.3 |
| 烯草酮 Clethodim | 74.1 | 2.0 | 67.1 | 3.8 | 26.4 |
| 烯禾啶 Sethoxydim | 92.6 | 6.3 | 68.3 | 1.6 | 26.5 |
| 亚胺唑 Imibenconazole | 89.2 | 8.2 | 70.7 | 9.9 | 26.6 |
| 吡啶酮草酯 Cinidon-ethyl | 78.5 | 1.3 | 72.3 | 9.4 | 26.7 |
| 呋线威 Furathiocarb | 81.9 | 3.0 | 86.9 | 7.7 | 26.7 |
| 三甲苯草酮 Tralkoxydim | 74.0 | 2.8 | 68.3 | 8.9 | 26.9 |
| 氟唑磺隆 Flucarbazone-sodium | 75.3 | 9.8 | 69.2 | 9.1 | 27.3 |
| 双硫磷 Temephos | 74.2 | 2.2 | 65.6 | 8.0 | 27.3 |
| 氟虫脲 Flufenoxuron | 73.2 | 9.8 | 72.7 | 5.9 | 27.3 |
| 仲丁灵 Butralin | 75.5 | 8.0 | 107.1 | 6.6 | 27.4 |
| 螺甲螨酯 Spiromesifen | 79.6 | 3.0 | 74.8 | 9.5 | 28 |
| 丁硫克百威 Carbosulfan | 84.5 | 5.3 | 77.0 | 9.9 | 29 |